

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



543089

(43) 国際公開日
2004 年 8 月 12 日 (12.08.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/067450 A1

(51) 国際特許分類:
H01B 13/00, H01L 39/12

C01G 51/00, 1/00,

FOR MATERIALS SCIENCE) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2-1 Ibaraki (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP2004/000511

(22) 国際出願日: 2004 年 1 月 21 日 (21.01.2004)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2003-017070 2003 年 1 月 27 日 (27.01.2003) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 独立行政法人物質・材料研究機構 (NATIONAL INSTITUTE

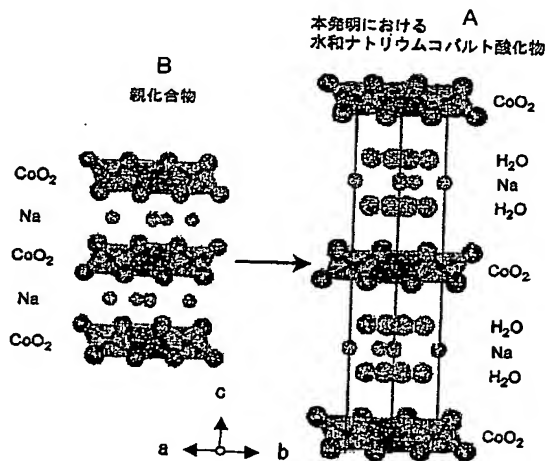
(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 高田 和典 (TAKADA, Kazunori) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2-1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 櫻井 裕也 (SAKURAI, Hiroya) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2-1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 室町 英治 (MUROMACHI, Eiji) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2-1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP). 佐々木 高義 (SASAKI, Takayoshi) [JP/JP]; 〒3050047 茨城県つくば市千現 1 丁目 2-1 独立行政法人物質・材料研究機構内 Ibaraki (JP).

[続葉有]

(54) Title: SODIUM COBALT OXIDE HYDRATE

(54) 発明の名称: 水和ナトリウムコバルト酸化物



A...SODIUM COBALT OXIDE HYDRATE OF INVENTION
B...PARENT COMPOUND

(57) Abstract: A cobalt oxide exhibiting superconductivity at low temperature. Sodium cobalt oxide hydrate of 9.5 to 10.5 Å cobalt interlayer spacing is obtained by forming a sodium cobalt oxide hydrate comprising CoO₂ layers provided by sharing of ridges of CoO₆ octahedrons and, interposed between CoO₂ layers, two water molecule layers and one sodium ion layer. This sodium cobalt oxide hydrate has extremely large interlayer spacing and has sodium ions and water molecules of high diffusibility interposed between layers thereof, so that the sodium cobalt oxide hydrate enables ion exchange with various ion species and molecules, thus being useful as a precursor for substance synthesis by ion exchange. Further, the sodium cobalt oxide hydrate is a substance having exhibited superconductivity for the first time among cobalt oxides.

(57) 要約: 低温で超伝導を示すコバルト酸化物を得る。CoO₆八面体が稜共有することで形成されるCoO₂層と、該CoO₂層間に2層の水分子層と1層のナトリウムイオン層を有する水和ナトリ

[続葉有]

WO 2004/067450 A1



(74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒2350036 神奈川県横浜市磯子区中原 4-26-32-211 西特許事務所 Kanagawa (JP).

(81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

ウムコバルト酸化物とすることにより、コバルト層間距離が9.5~10.5Åである水和ナトリウムコバルト酸化物とする。極めて広い層間距離を有し、さらに層間のナトリウムイオンならびに水分子が拡散性に富むものであることから、種々のイオン種や分子とイオン交換が可能であり、イオン交換による物質合成の前駆体として有用である。さらに、コバルト酸化物として初めて超伝導を示した物質である。

明 細 書

1 水和ナトリウムコバルト酸化物

技術分野

本発明は、超伝導を示す水和ナトリウムコバルト酸化物に関するものである。

背景技術

5 コバルト原子に 6 個の酸素原子が配位した CoO_6 八面体が、稜共有 (Edge-sharing) することで形成される CoO_2 層を有するナトリウムコバルト酸化物としては、1973 年に α 型 (菱面体晶系)、 α' 型 (単斜晶系)、 β 型 (斜方晶系)、 γ 型 (六
10 方晶系) のものが見出されている (非特許文献 1)。これらの結晶構造は、コバルト-酸素-ナトリウム-酸素-コバルトの順で各層が積層した構造となっており、コバルト層間の距離は、各々 5.19 Å、5.38 Å、5.51 Å、5.44 Å であることが報告されている。

15 また、これらナトリウムコバルト酸化物からのナトリウムイオンの脱離 (Deintercalation)、あるいはこれらへのナトリウムイオンの挿入 (Intercalation) により、コバルト層間距離に変化が現れることも報告されており、例えば、このようにして得られた Na_xCoO_2 ($x=0.82, 0.90, 0.95$) のコバルト層間距離は各々 5.52 Å、5.51 Å、5.38 Å (非特許文献 2) であり、 Na_xCoO_2 ($x=0.5, 0.6$) のコバルト層間距離は各々 5.51 Å、5.56 Å (非特許文献 3) であることが報告されている。
20 このように、これまで見出された層状構造ナトリウムコバルト酸化物のコバルト

1 層間距離は、5 Å～6 Åの範囲である。

ナトリウムコバルト酸化物に対する産業上の興味あることとしてこれまで報告されている特性は、①非常に大きな熱電効果を示す点、②リチウムコバルト酸化物を合成するための前駆体として利用できる点である。

5 熱電効果は、1997年に NaCo_2O_4 単結晶で大きな熱起電力（非特許文献4）が見出されて以来、熱電材料としての応用が期待されており、 $(\text{Na}, \text{Ca})\text{Co}_2\text{O}_4$ （非特許文献5）、 $\text{NaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_4$ （非特許文献6）などの報告がなされている。

10 LiCoO_2 で表されるリチウムコバルト酸化物は、現在リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いられている。この酸化物も、上記で述べたナトリウムコバルト酸化物と同一の CoO_2 層を有している。ナトリウムコバルト酸化物を前駆体として用い、 CoO_2 層間のナトリウムイオンをリチウムイオンで置換した場合、通常の固相反応法により得られるリチウムコバルト酸化物とは層の積み重なり方の異なったりリチウムコバルト酸化物を得ることができ（非特許文献7）、このようなリチウムコバルト酸化物もリチウムイオン電池の正極材料として利用可能であることが示されている（非特許文献8）。

15 非特許文献1 C. Fouassier, G. Matejka, J. -M. Reau, and P. Hagenmuller, J. Solid State Chem., 6, pp. 532-537 (1973)

非特許文献2 J. -J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier, and P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull., 15, pp. 1797-1804 (1980)

20 非特許文献3 S. Kikkawa, S. Miyazaki, and M. Koizumi, J. Solid State Chem., 62, pp. 35-39 (1986)

非特許文献4 I. Terasaki, Y. Sasago, and K. Uchinokura, Phys. Rev. B 56, pp. R12

1 685-R12687 (1997)

非特許文献 5 Y. Ando, N. Miyamoto, K. Segawa, T. Kawata, and I. Terasaki, Phys. Rev. B 60, pp. 10580-10583 (1999)

5 非特許文献 6 I. Terasaki, Y. Ishii, D. Tanaka, K. Takahara, and Y. Iguchi, Jpn. J. Appl. Phys. 40, pp. L65-L67 (2001)

非特許文献 7 C. Delmas, J. -J. Braconnier, and P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull., 17, pp. 117-123 (1982)

非特許文献 8 J. M. Paulsen, J. R. Muller-Neuhaus, and J. R. Dahn, J. Electrochem. Soc., 147, pp. 508-516 (2000)

10

発明の開示

(発明が解決しようとする課題)

15 本発明は、これら既知の化合物とは異なり、コバルト層間が 9.5Å ~ 10.5Å と極めて広く、かつその特性として低温において超伝導を示すナトリウムコバルト酸化物を提供することを目的とする。

(課題を解決するための手段)

20 CoO_6 八面体が稜共有することで形成される CoO_2 層と、該 CoO_2 層間に2層の水分子層と1層のナトリウムイオン層を有する水和ナトリウムコバルト酸化物とすることにより、コバルト層間距離が $9.5\sim 10.5\text{Å}$ である水和ナトリウムコバルト酸化物を得る。

水和ナトリウムコバルト酸化物の一般式 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ において、 $0 < x \leq 0.4$ 、 $1.0 \leq y \leq 2.0$ とする。

1 ナトリウム化合物とコバルト化合物より合成され、 CoO_6 八面体が稜共有すること
とで形成される CoO_2 層と、該 CoO_2 層間に1層のナトリウムイオン層を有する Na_x
 CoO_2 より一部のナトリウムイオンを脱離し、その後に水分子を CoO_2 層間に挿入す
ることで水和ナトリウムコバルト酸化物を得る。

5 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の実施例1における親化合物 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ と水和ナトリウムコバ
ルト酸化物の結晶構造モデルを示す模式図である。第2図は、本発明の実施例1
における水和ナトリウムコバルト酸化物の粉末X線回折パターンならびにリート
10 ベルト解析結果を示すグラフである。第3図は、本発明の実施例1における水和
ナトリウムコバルト酸化物の電気抵抗測定結果を示すグラフである。第4図は、
本発明の実施例1における水和ナトリウムコバルト酸化物の帯磁率測定結果を示
すグラフである。第5図は、本発明の比較例1において得られた生成物の粉末X
線回折パターンならびにリートベルト解析結果を示すグラフである。第6図は、
15 本発明の比較例1において得られた生成物（●）ならびに実施例1で得られた水
和ナトリウムコバルト酸化物（○）の帯磁率測定結果を示すグラフである。第7
図は、本発明の比較例2において得られた生成物の粉末X線回折パターンを示す
グラフである。第8図は、本発明の比較例2において得られた生成物（●）なら
びに実施例で得られた水和ナトリウムコバルト酸化物（○）の帯磁率測定結果を
20 示すグラフである。

発明を実施するための最良の形態

1 本発明における水和ナトリウムコバルト酸化物は、親化合物である Na_xCoO_2 から CoO_2 層間のナトリウムイオンを部分的に脱離し、その後 CoO_2 層間に水分子を挿入することにより得られる。

5 親化合物である Na_xCoO_2 を例えば水中に浸漬することで、 CoO_2 層間に水分子を挿入することは困難であるが、層間のナトリウムイオンを部分的に脱離することによりこの挿入が可能となる。この理由としては、ナトリウムイオンが部分的に脱離することにより、ナトリウムイオン近傍に水分子が挿入できる空サイトが多数形成されるとともに、 CoO_2 層の電荷が中性に近づき、 CoO_2 層- Na 層- CoO_2 層間の静電的相互作用（静電引力）が減じることで層間が広がり易くなり、その結果、
10 水分子が挿入され、 CoO_2 層間が広がるものと推察される。

このようにして得られた水和ナトリウムコバルト酸化物は、第1図に示した CoO_2 層間に1層のナトリウムイオン層と2層の水分子層を有し、コバルト層間が9.8 Å前後まで広がった、これまでに知られていない構造を有する。

15 また、このようにして得られた水和ナトリウムコバルト酸化物においては、 CoO_2 層間距離が長い上、 CoO_2 層同士は電子絶縁性のナトリウムイオン、水分子からなる層を介して積層しているため、層間の相互作用が極めて小さなものとなる。その結果、 CoO_2 層内の伝導電子は層内の極めて限られた二次元的な空間に閉じ込められるため、 CoO_2 層内での電子間の相互作用が極めて強くなり、超伝導を示すようになるものと考えられる。

20 親化合物の Na_xCoO_2 は、ナトリウム源とコバルト源を混合し、酸素含有雰囲気中で加熱する既知の方法により合成することができる。既知の方法としては、過酸化ナトリウム（ Na_2O_2 ）と酸化コバルト（ Co_3O_4 ）を用いる方法（製法例1；非特

1 許文献 1)、酸化ナトリウム (Na_2O) と酸化コバルト (Co_3O_4) を用いる方法 (A. Stoklosa, J. Molenda, and D. Than, Solid State Ionics, 15, pp. 211-216 (1985))、
炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) と炭酸コバルト (CoCO_3) を用いる方法 (製法例 2 ; R.
J. Balsys and R. L. Davis, Solid State Ionics, 93, pp. 279-282 (1996)) などが
5 知られており、 Na_xCoO_2 の合成方法としては、これら合成方法ならびにこれら開
示された方法を組み合わせることが可能である。

親化合物 Na_xCoO_2 における好ましいナトリウム組成 (x) 域は、 $0.5 \leq x \leq 1.0$ で
ある。ナトリウム組成がこの組成域より小さい場合には酸化コバルトが残存しや
すく、また、ナトリウム組成がこの組成域より大きな場合には Na_4CoO_4 が不純物
10 として混在しやすくなる。

このようにして得られる Na_xCoO_2 は、例えば、非特許文献 1 に開示されたさま
ざまな結晶構造を示すが、基本的には CoO_6 八面体が稜共有することで形成される
 CoO_2 層と、該 CoO_2 層間に 1 層のナトリウムイオン層を有し、コバルト層間距離は
5 Å ~ 6 Å である。

15 親化合物からのナトリウムイオンの脱離は、ヨウ素や臭素などの酸化剤を用い
た化学的方法 (S. Miyazaki, S. Kikkawa, and M. Koizumi, Synthetic Met. 6, pp.
211-217 (1983))、電気化学的酸化による方法 (J. J. Braconnier, C. Delmas, C. F
ouassier, and P. Hagenmuller, Mat. Res. Bull., 15, pp. 1797-1804 (1980)) など
が知られており、これらの方法を用いることが可能である。

20 水分子の挿入方法としては、ナトリウムイオンを一部脱離した化合物を水中に
浸漬する方法がもっとも簡便であるが、湿潤雰囲気暴露する方法を取ることも
可能である。

1 上記の方法により得られる水和コバルト酸化物は、親化合物とほぼ同一の CoO_6 八面体が稜共有することで形成される CoO_2 層を有し、該 CoO_2 層間には2層の水分子層と1層のナトリウムイオン層を有する水和ナトリウムコバルト酸化物であり、 CoO_2 層間距離は9.5~10.5 Åの範囲となる。

5 層間に挿入された水分子の数は、湿度により変化する。すなわち、高湿度雰囲気
に水和ナトリウムコバルト酸化物を暴露すると水分子が挿入され、逆に低湿度
雰囲気に暴露すると水分子が脱離する。水分子が占めるサイトは、Co 1 原子あた
り2つ存在する（実際には、水分子は層間を拡散しているため、後述の構造解析
1 0 においては表1に示したCo 1 原子あたり6つ存在するサイトに分配して配置し
た。）。そのため、層間に挿入される水分子の数は Na_xCoO_2 あたり最大で2個であ
る。また、層間に水分子の数が少なくなると水分子は2層の構造をとることがで
きず、ナトリウム層の空サイトを占めることになる。そのため、本発明における
水和ナトリウムコバルト酸化物における水分子の数は、Co 1 原子あたり1分子か
ら2分子であり、これを一般式 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ で表した場合には、 $0 < x \leq 0.4$ 、 $1.0 \leq y \leq 2.0$ となる。

(実施例)

以下、本発明について実施例を用いて詳細に説明する。

(実施例1)

本実施例においては、 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ で表されるナトリウムコバルト酸化物を合成し、
2 0 臭素によりナトリウムを一部脱離させた後、水分子を CoO_2 層間に挿入し、 $\text{Na}_x\text{CoO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ で表される水和ナトリウムコバルト酸化物を合成した。

$\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ の合成には、炭酸ナトリウム (Na_2CO_3) と酸化コバルト (Co_3O_4) を出

1 発物質として用いた。これらの出発物質を $[\text{Na}]/[\text{Co}]=0.7/1.0$ となるよう秤量・混合、さらに一軸プレスによりペレット状に成型した。このペレットを酸素気流中において 800°C で 8 時間加熱し、 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ を得た。この化合物の結晶構造を粉末 X 線回折法により調べたところ、製法例 2 で示された構造と同じ構造であり、その格子定数は $a=2.8281(3) \text{ \AA}$, $c=10.9658(11) \text{ \AA}$ 、すなわち、コバルト層間距離は約 5.48 \AA であった。

このようにして得られた $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ からのナトリウムの脱離、ならびに水分子の挿入は、下記の方法で行った。まず、合成した $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ を粉碎・秤量した。秤量した $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 粉末中のナトリウム量に対して 5 倍量の臭素をアセトニトリルに溶解し、臭素のアセトニトリル溶液を調製した。10 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 粉末をこの溶液に浸漬し、5 日間室温で放置し、 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ 層間から一部のナトリウムを脱離した。この粉末をろ過し、アセトニトリルにより未反応の臭素を洗浄除去した後、粉末を蒸留水中に浸漬し、 CoO_2 層間に水分子を挿入した。

このようにして得られた水和ナトリウムコバルト酸化物の組成を決定するために、ナトリウムならびにコバルトの含有量を誘導結合プラズマ原子発光分析 (ICP-AES) により測定したところ、この酸化物は $\text{Na}_{0.35}\text{CoO} \cdot 1.3\text{H}_2\text{O}$ の組成を有することがわかった。

粉末 X 線回折の結果をもとに、親構造の $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ と同じ空間群 ($P6_3/\text{mmc}$) を用いリートベルト法によりこの水和ナトリウムコバルト酸化物の構造を精密化した。リートベルト解析結果を表 1 に示す。精密化された格子定数は $a = 2.8230(2) \text{ \AA}$ 及び $c=19.6207(14) \text{ \AA}$ であり、構造パラメータは表 1 に示したとおりであった。なお、表 1 において、層間の水分子は 1 個の酸素原子と 2 個の水素原子の

1 散乱因子の合計に等しい散乱因子を持つWO₂として精密化した。また、Uは等方性
原子変位パラメータを、ナトリウム含有量はICP-AESによる結果に固定した。

(表 1)

5

原子	サイト	原子座標			占有率	U/Å ²
		x	y	z		
Co	2a	0	0	0	1	0.0063(6)
O	4f	1/3	2/3	0.0451(3)	1	0.0162(12)
Na1	2d	2/3	1/3	1/4	0.159(4)	= U(O)
Na2	2b	0	0	1/4	0.192	= U(O)
WO1	12k	0.174(13)	= 2x(WO1)	0.1793(2)	0.070(12)	= U(O)
WO2	12k	0.370(12)	= x(WO2)/2	= z(WO1)	0.176(12)	= U(O)

1 0 また、第2図に、実施例1における水和ナトリウムコバルト酸化物の粉末X線
回折パターンならびにリートベルト解析結果を示す。第2図において、+：測定
値、実線：計算値、縦棒：ブラッグ反射の位置、下部の実線：測定値と計算値の
差、である。得られたR因子は、R_B=2.84% 及び R_F=3.53%と低く、また、この
構造モデルに基づいて計算された回折パターンと実測値は第2図に示したように
1 5 よく一致しており、本実施例で得られた水和ナトリウムコバルト酸化物の結晶構
造としては、この構造モデルが適当であることがわかる。

これらの結果より明らかなように、得られた水和ナトリウムコバルト酸化物は、
第1図に示したように、親構造とほぼ同一のCoO₂層と、その層間にナトリウム層
と二層の水分子層から構成されており、コバルト層間距離は9.81Åであって親構
2 0 造のものに比べ極めて長いものであることがわかった。

このようにして得られた水和ナトリウムコバルト酸化物の超伝導特性は、4端
子法による抵抗率測定、ならびにSQUID (Superconducting Quantum Interferenc

1 e Device) による帯磁率測定により確認した。ゼロ磁場中における抵抗率測定の結果を第3図に示す。約5Kで抵抗率は急激な変化を示し低下した。

帯磁率の測定は、2K～室温の範囲において、ゼロ磁場冷却条件で行い、測定磁場は200eとした。その結果を第4図に示す。帯磁率は5Kから低下し、2Kでの値は
5 -0.41 emu/molであった。この値は、完全反磁性の理論値 ($-1/4 \pi \text{ emu/cm}^3$) の13%に相当し、抵抗率測定の結果と併せ、この物質がバルクの超伝導を示していることがわかった。

(比較例1)

本比較例においては、水分子が挿入されていないナトリウムコバルト酸化物を
10 合成し、その超伝導特性を調べた。親化合物 $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ の合成ならびにナトリウムの部分的な脱離は、実施例1と同様に行った。過剰の臭素ならびに臭素の溶媒として用いたアセトニトリルは、減圧下で蒸発させ取り除いた。

このようにして得られた合成物の粉末X線回折パターンを第5図に示す。第5図において、+ : 測定値、実線 : 計算値、縦棒 (上) : 臭化ナトリウムに対応するブラッグ反射の位置、縦棒 (下) : ナトリウムコバルト酸化物に対応するブラッグ反射の位置、下部の実線 : 測定値と計算値の差、である。得られた物質は、親構造とほぼ同等の結晶構造を有するナトリウムコバルト酸化物 (空間群 : $\text{P6}_3/\text{mmc}$, $a=2.8141(4) \text{ \AA}$, $c=11.1532(13) \text{ \AA}$ と臭化ナトリウムの混合物であることがわかった。

20 この混合物の帯磁率をSQUIDにより測定した結果を第6図に示す。ただし、第6図中縦軸は混合物中に存在するCo原子1モルあたりの帯磁率を示している。この混合物においては2Kまでの温度範囲において帯磁率の低下は観測されず、超

1 伝導相が出現していないことがわかった。

(比較例 2)

本比較例においては、実施例 1 で得られた水和ナトリウムコバルト酸化物より水分子を部分的に脱離させ、水分子層が一層のナトリウムコバルト酸化物を合成
5 し、その超伝導特性を調べた。水分子の部分的な脱離は、実施例で得られた水和ナトリウムコバルト酸化物を窒素気流中に一週間暴露することで行った。

このようにして得られた物質の粉末 X 線回折パターンを第 7 図に示す。現れた回折ピークも、親化合物である $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ あるいは実施例 1 で得た水和ナトリウムコバルト酸化物と同様に六方晶系の単位格子を用いて指数付けが可能であり、こ
10 の単位格子に基づき計算された格子定数は $a=2.8301(12) \text{ \AA}$, $c=13.834(6) \text{ \AA}$ であった。

すなわち、 CoO_2 層間距離は約 7 \AA であり、 CoO_2 層間に 1 層の水分子層を有する構造であると推察された。

この混合物の帯磁率を SQUID により測定した結果を第 8 図に示す。ただし、第 8
15 図中縦軸は混合物中に存在する Co 原子 1 モルあたりの帯磁率を示している。この混合物においては 5K 付近から帯磁率の低下が観測されたが、2K までの温度範囲では負の値にはならなかった。この帯磁率の低下は、実施例 1 で得た水和ナトリウムコバルト酸化物が超伝導相へ転移する温度と一致することから、残存する実施例 1 で得た水和ナトリウムコバルト酸化物が示しているものと考えられる。

20 なお、本比較例で観測された帯磁率の低下分 ($1 \times 10^{-3} \text{ emu/mol}$) と実施例 1 で観測された低下分 ($4 \times 10^{-1} \text{ emu/mol}$) から残存量を計算すると、その量は 0.25% と微量であり、そのため残存する相の混在が粉末 X 線回折では認められなかった

1 ものと考えられる。

産業上の利用可能性

5 本発明の水和ナトリウムコバルト酸化物は、9.8 Å前後に広がった極めて広い層間距離を有し、さらに層間のナトリウムイオンならびに水分子が拡散性に富むものであることから、種々のイオン種や分子とイオン交換が可能であり、イオン交換による物質合成の前駆体として有用である。さらに、この水和ナトリウムコバルト酸化物は、コバルト酸化物として初めて超伝導を示した物質であり、この物質を前駆体として種々の化合物を合成することは、新しい超伝導体探索にとつ
10 ても極めて有用である。

15

20

請求の範囲

1. CoO₆八面体が稜共有することで形成されるCoO₂層を有し、該CoO₂層間に2層の水分子層と1層のナトリウムイオン層を有することを特徴とする水和ナトリウムコバルト酸化物。

2. コバルト層間距離が9.5~10.5Åであることを特徴とする請求の範囲第1項記載の水和ナトリウムコバルト酸化物。

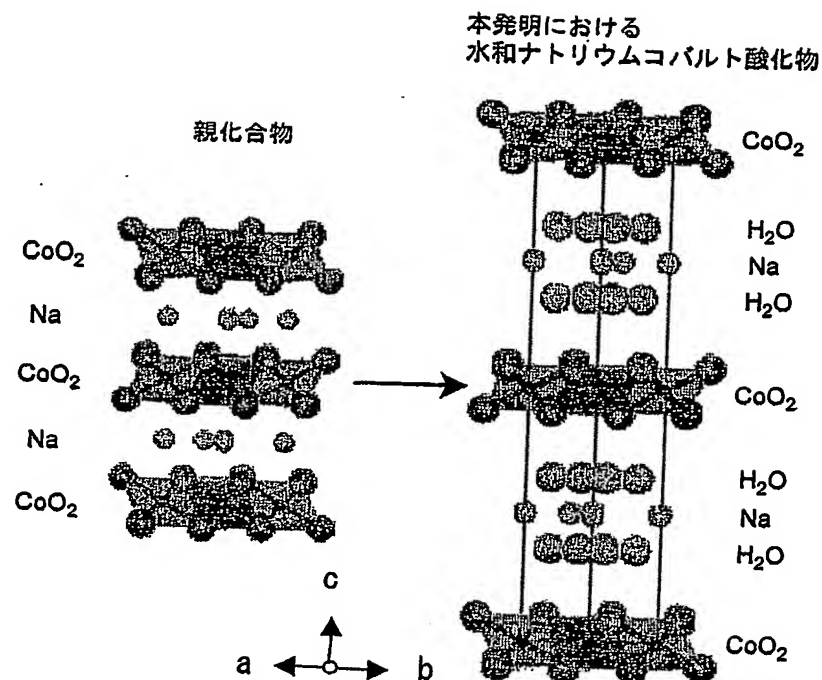
3. 一般式Na_xCoO₂・yH₂Oで表され、 $0 < x \leq 0.4$ 、 $1.0 \leq y \leq 2.0$ であることを特徴とする水和ナトリウムコバルト酸化物。

4. 5K以下で超伝導を示すことを特徴とする請求の範囲第1項から第3項のいずれかに記載の水和ナトリウムコバルト酸化物。

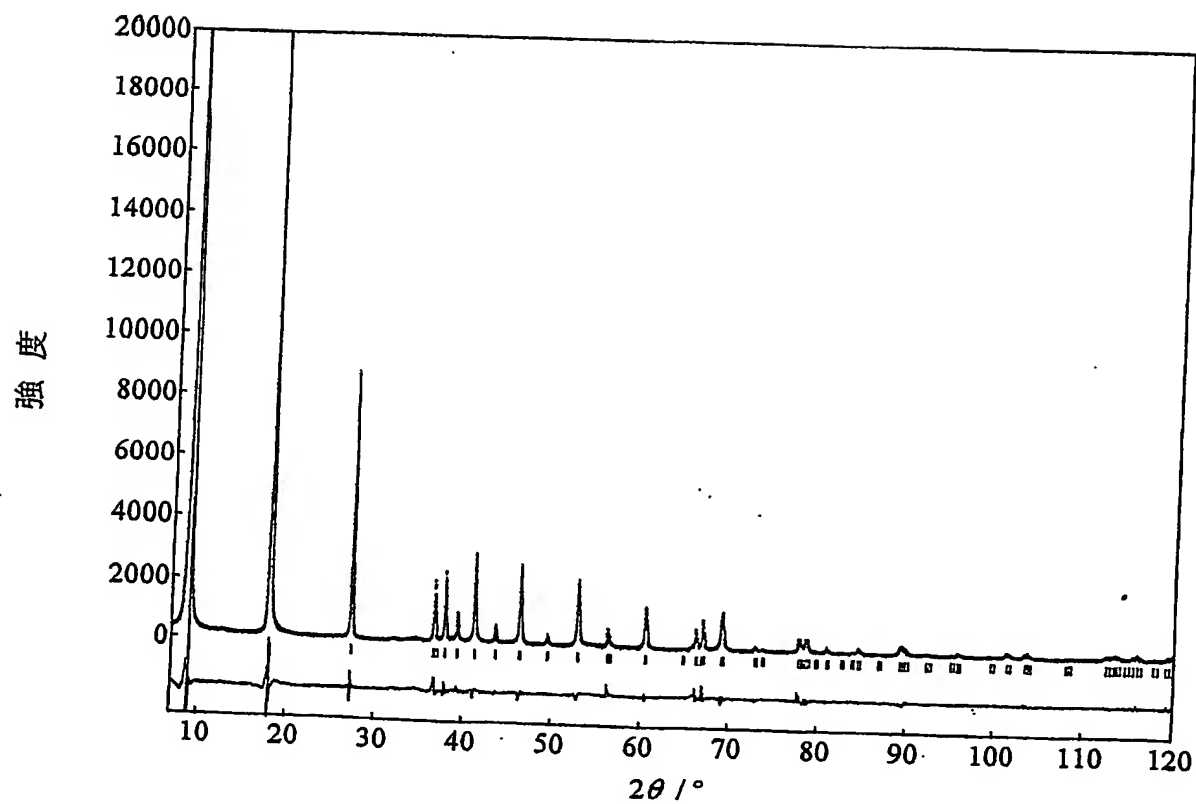
5. ナトリウム化合物とコバルト化合物より合成され、CoO₆八面体が稜共有することで形成されるCoO₂層と、該CoO₂層間に1層のナトリウムイオン層を有するNa_xCoO₂ ($0.5 \leq x \leq 1.0$) より一部のナトリウムイオンを脱離し、その後に水分子をCoO₂層間に挿入することを特徴とする水和ナトリウムコバルト酸化物の製造法。

1/4

第1図

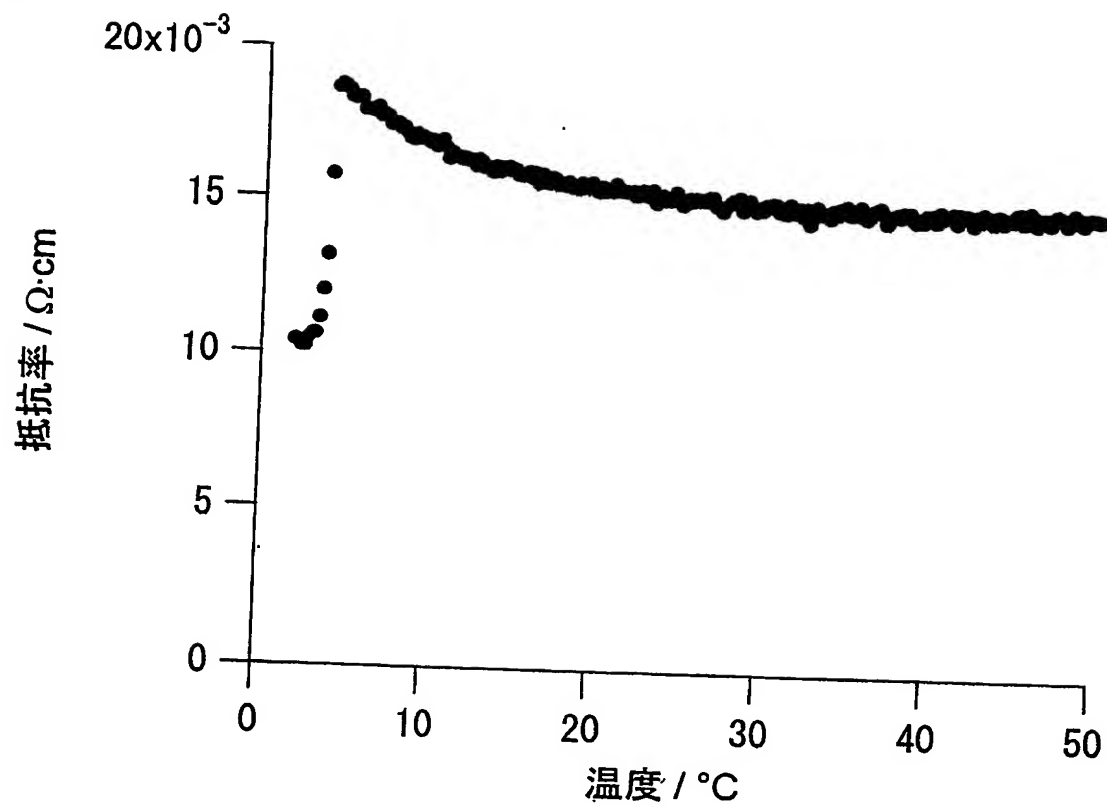


第2図

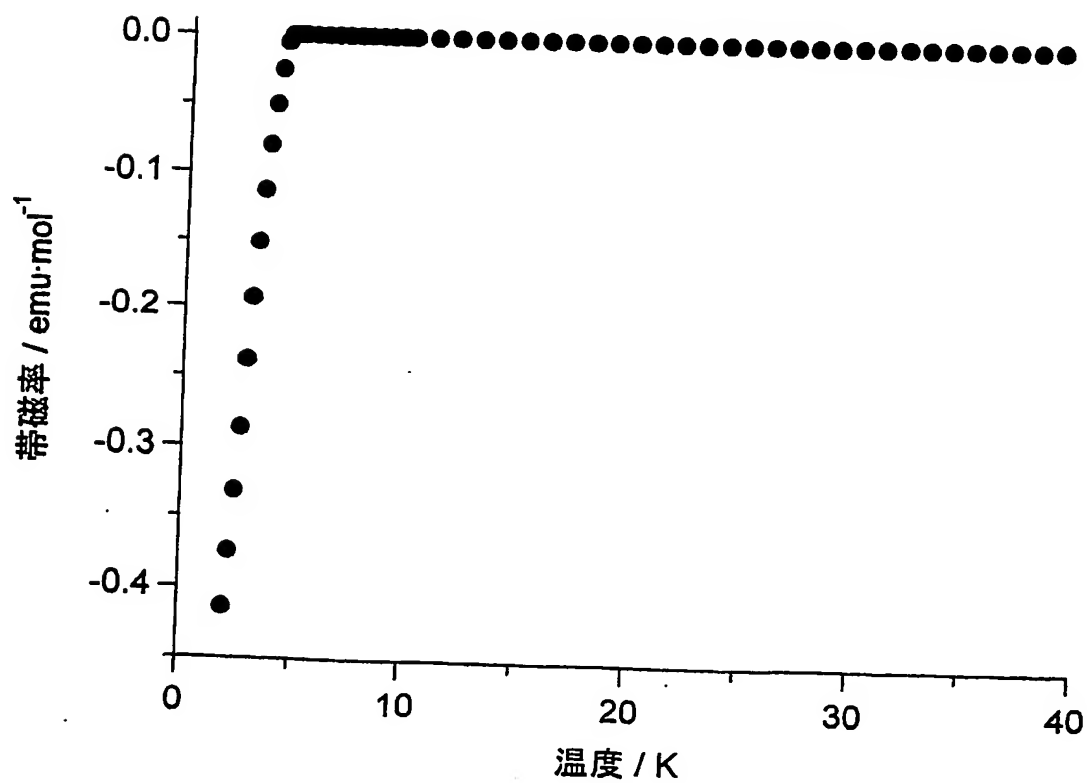


2/4

第3図

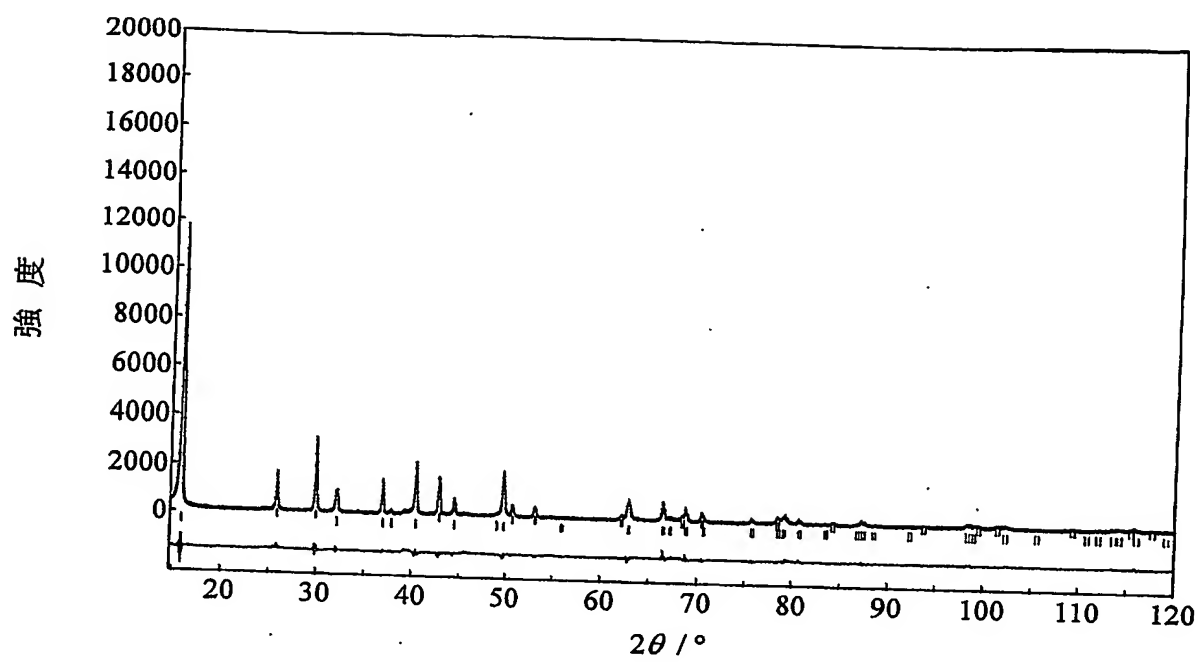


第4図

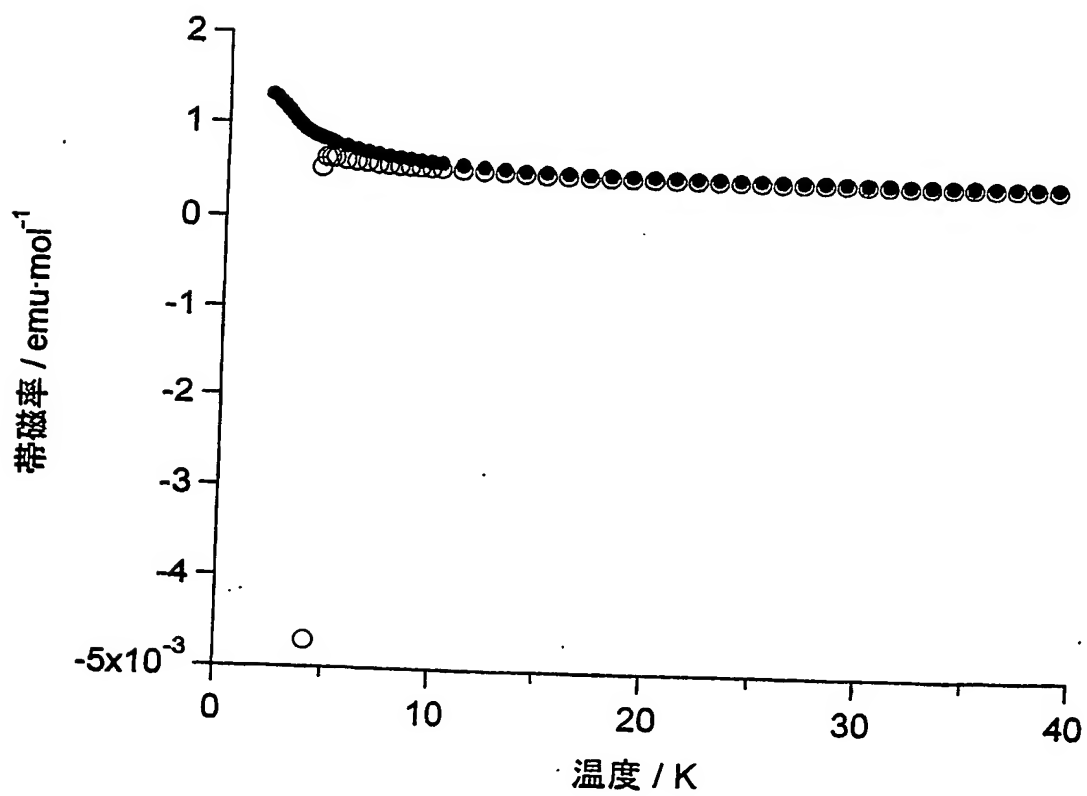


3/4

第5図

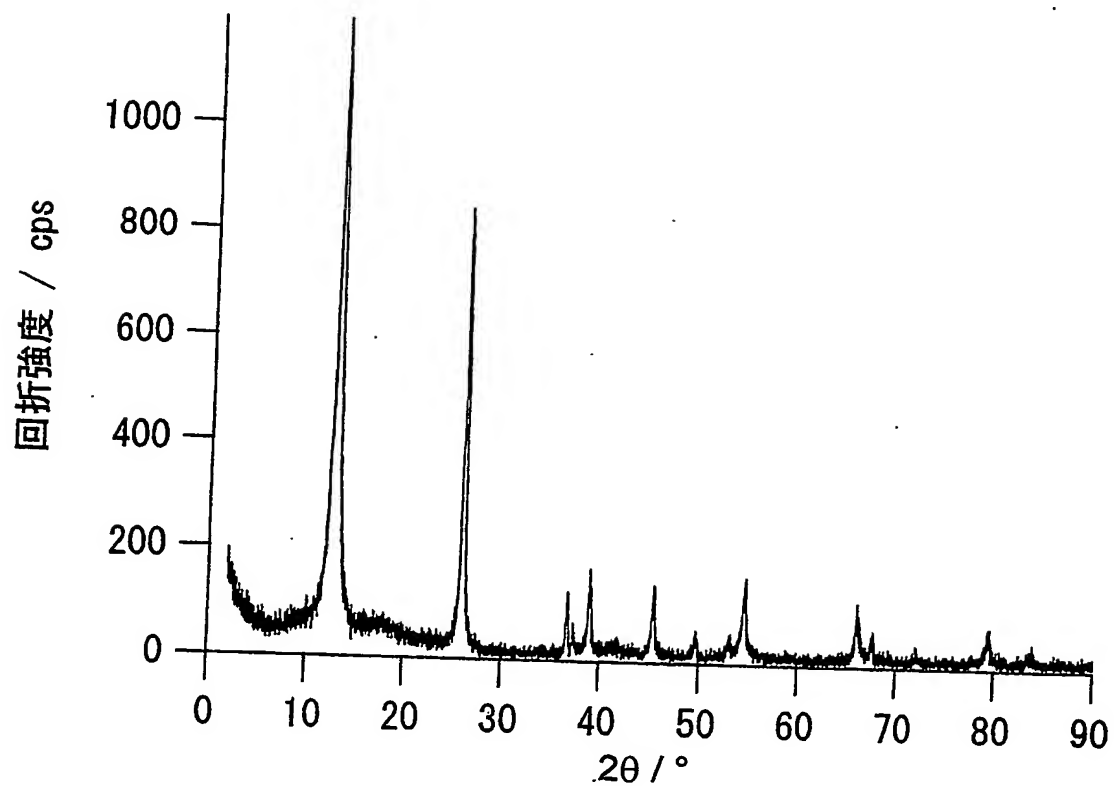


第6図

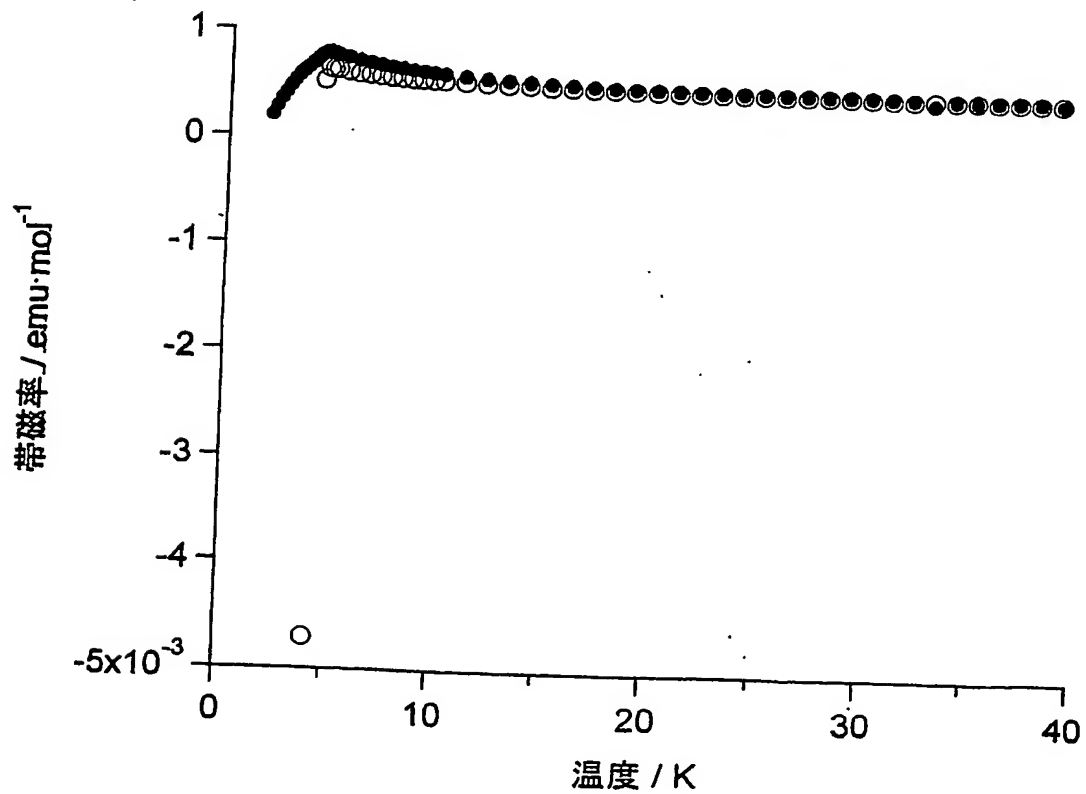


4/4

第7図



第8図



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/000511

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C01G51/00, C01G1/00, H01B13/00, H01L39/12

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C01G1/00-51/00, H01B13/00, H01L39/12

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

STN

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-274943 A (Kabushiki Kaisha Tohoku Techno Achi), 25 September, 2002 (25.09.02), (Family: none)	1-5
A	JP 2001-320095 A (Kabushiki Kaisha Tohoku Techno Achi), 16 November, 2001 (16.11.01), (Family: none)	1-5

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 April, 2004 (19.04.04)

Date of mailing of the international search report
11 May, 2004 (11.05.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP2004/000511

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C01G 51/00、C01G 1/00、H01B 13/00、H01L 39/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. C17 C01G 1/00-51/00、H01B 13/00、H01L 39/12

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

STN

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-274943 A (株式会社 東北テクノアーチ) 2002. 09. 25 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2001-320095 A (株式会社 東北テクノアーチ) 2001. 11. 16 (ファミリーなし)	1-5

☐ C欄の続きにも文献が列举されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 04. 2004

国際調査報告の発送日

11. 5. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
 廣野 知子

4G 9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3416